

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 19 APR 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 06 919.4

Anmeldetag: 19. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: DaimlerChrysler AG,
70567 Stuttgart/DE

Bezeichnung: Verbundwerkstoff aus intermetallischen Phasen und
Keramik und Herstellungsverfahren

IPC: C 23 C 4/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Fausch

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

DaimlerChrysler AG

Zimmermann-Chopin

13.02.2003

Verbundwerkstoff aus intermetallischen Phasen und Keramik und
Herstellungsverfahren

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus intermetallischen Phasen und Keramik, insbesondere in der Form einer Beschichtung auf metallischen Substraten, sowie ein Lichtbogendrahtspritzverfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffes, bei dem die abzuscheidenden intermetallischen Phasen und die Keramik während des Abscheideprozesses aus den Komponenten der zugeführten Drähte durch chemische Reaktion neu gebildet werden. Die Erfindung betrifft des weiteren durch den Verbundwerkstoff gebildete Verschleißschutzschichten, tribologische Schichten und Panzerungsmaterial.

Bei der Herstellung von Werkstoff-Schichten zeichnet sich das Lichtbogendrahtspritzen unter den thermischen Spritzverfahren durch eine einfache Prozessführung und hohe Abtragsraten aus. Die Beschichtung von endkonturnahen Bauteilen aus kostengünstigen Werkstoffen mittels Lichtbogen-Drahtspritzens (LDS) erfüllt vielfach bereits die Anforderungen zur Herstellung von Serienbauteilen und findet deshalb verbreitet Einsatz in Serienanwendung. Die Herstellung von dünnen metallischen Schichten gehört hierbei zum Stand der Technik. Pro Spritz- Übergang (Beschichtungszyklus) werden Schichtdicken von ca. 0,05 bis 0,3 mm erreicht. Höhere Schichtdicken müssen durch Mehrfachbeschichtung, d. h. mehrere Beschichtungszyklen eingestellt werden. Das LDS ist ein typisches Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichten.

Höhere Schichtdicken, bzw. die Möglichkeit der Herstellung ganzer Bauteile können durch Sprühkompaktieren mittels thermischem Spritzen erreicht werden. Hierbei werden die Werkstoffe als Pulver oder Draht in einer Flamme oder einem
5 Lichtbogen verdüst und zu Halbzeugen verarbeitet.

Nachteile der LDS-Spritzschichten und des Sprühkompaktierens zur Herstellung von Schichten und Halbzeugen sind bisher die ungenügende Haftung der Schichten auf dem Grundwerkstoff
10 (Substrat), die hohe Sprödigkeit, die hohe Porosität und die Inhomogenität der Schichten. Insbesondere ist die Neigung zur Rissbildung bei dickeren Schichten, d. h. über ca. 1 mm Dicke, sehr störend.

15 Das Grundprinzip des LDS schränkt zur Zeit die Werkstoffauswahl der zu bildenden Schichten stark ein, denn die Draht-Werkstoffe müssen elektrisch leitfähig, sowie unter Prozessbedingungen schmelzbar sein. Daher werden überwiegend nur metallische Werkstoffe eingesetzt, bzw. metallische
20 Schichten erzeugt. Keramische Hochtemperaturwerkstoffe sind durch dieses Verfahren kaum zugänglich.

Zu den besonders geeigneten Werkstoffen gehören
25 Verbundwerkstoffe aus Metall/Keramik, intermetallics/Keramik (intermetallische Phasen/Keramik) oder intermetallics/Metall.

Aus dem Patent DE 198 41 618 C2 ist ein LDS-Verfahren zur Herstellung von tribologischen Beschichtungen für Synchronringe aus einem Metall/Keramik-Verbundwerkstoff
30 bekannt. Die verschleißbeständige Schicht enthält typischerweise 40 Gew% TiO₂ und die Metalle Sn, Zn, Cu und/oder Al. Die Porosität liegt ca. 20%. Die Abscheidung dieser Verbundschicht erfolgt bevorzugt über das Verspritzen eines Fülldrahtes aus einer metallischen Hülle aus Cu und
35 /oder Al und einer Füllung aus TiO₂, sowie den Metallen Sn, Zn, Cu und/oder Al. Der TiO₂-Keramikgehalt von Fülldraht und abgeschiedener Schicht bleibt im wesentlichen unverändert.

Die für Verschleißschutzschichten, Halbzeuge für Reibsysteme oder Schutzpanzerungen für ballistische Einwirkungen erforderliche hohe Härte bei gleichzeitig hoher Bruchzähigkeit (Duktilität) wird durch diesen
5 Verbundwerkstoff noch nicht zufriedenstellend erreicht. Ebenso liegt die Porosität zu hoch.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung ein temperaturstables und verschleißbeständiges Bauteil, oder eine entsprechende
10 Werkstoffsschicht aus einem Verbundwerkstoff bereitzustellen, das hohe Härte bei gleichzeitig hoher Bruchzähigkeit aufweist, sowie ein kostengünstiges und schnelles Verfahren zu dessen Herstellung oder Abscheidung.

15 Die Aufgabe wird durch Bereitstellung eines Verbundwerkstoffes aus intermetallischen Phasen und Keramikphasen gelöst, dessen Komponenten zumindest zum Teil durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen einem Metall oder der Hauptkomponente einer Metalllegierung und
20 Keramikpartikeln während seines Aufbaus mittels LDS neu gebildet werden, sowie durch ein LDS-Verfahren bei dem mindestens ein Compositedraht aus Metall oder Metalllegierung und Keramikpartikeln in der Weise verwendet wird, dass durch Hochtemperaturreaktion zwischen Metall oder Metalllegierung und Keramikpartikeln während der Abscheidung Spritzpartikel
25 mit neuen intermetallischen Phasen und neuen Keramikphasen gebildet werden.

Der erfindungsgemäße LDS-Prozess beinhaltet somit eine
30 Reaktion, insbesondere eine Hochtemperaturreaktion, zwischen den einzelnen Komponenten des mindestens einen zugeführten Compositedrahtes, so dass in der abgeschiedenen Schicht neugebildete Werkstoffe vorliegen. Die neugebildeten Werkstoffe beinhalten intermetallische Phasen und Keramiken.
35 Die Komponenten können dabei neben dem mindestens einen Compositedraht auch durch weitere Compositedrähte, oder auch

durch einen oder mehrere Massivdrähte, das heißt rein metallische Drähte zugeführt werden.

Das Reaktionsschema der Hauptreaktion während des LDS-
5 Prozesses zwischen den Metallen oder Metallegierungen und den Keramikpartikeln lässt sich wie folgt verallgemeinern:



10 M: Metall (gegebenenfalls als Legierungsbestandteil)

M': Metall

X: Nichtmetall

M'^aX_b und M_eX_f: Keramik

M_cM'^d: intermetallische Phase (intermetallic)

15

Ein konkretes Reaktionsbeispiel stellt die Umsetzung zwischen metallischem Aluminium und Titanoxid dar.



20 Durch den erfindungsgemäßen LDS-Prozess werden für den Verbundwerkstoff Materialkombinationen in einer Qualität zugänglich, die auf andere Weise nicht erhältlich wären. Dies gilt insbesondere für hochschmelzende intermetallics und Keramiken, sowie in besonderem Maße für nicht unzersetzt schmelzbare Verbindungen.
25

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff liegt durch das Herstellungsverfahren bedingt zunächst als Werkstoffsschicht vor. Da das Material aber quasi unbegrenzt in nahezu gleich bleibender Qualität abgeschieden werden kann, ist die Schichtdicke im Prinzip nicht begrenzt. Somit kann die Schichtdicke wesentlich über der Dicke des Substrates liegen. Die so genannte Schicht kann daher auch als eigenständiger Werkstoff bzw. als eigenständiges Bauteil betrachtet werden.
35 Gegebenenfalls kann das Substrat auch ganz entfernt werden, um die abgeschiedene Schicht als separates Bauteil zu erhalten.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff enthält als im LDS-Verfahren neugebildete intermetallischen Phasen (intermetallics) Verbindungen aus mindestens zwei Elementen der Gruppe Al, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Si oder B.

Aus systematischen Gründen werden auch die entsprechenden binären oder multinären Silizide und Boride bei den intermetallischen Phasen aufgeführt, denn nach dem erfindungsgemäßen Reaktionsschema bei dem LDS-Prozess sind auch Silizide und Boride aus den metallischen und keramischen Komponenten des Spritzdrahtes erhältlich. Auch aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften stehen diese Verbindungen den intermetallics näher als den typischen Keramiken.

Bevorzugt umfasst der Verbundwerkstoff eine oder mehrere der intermetallischen Phasen Titanaluminid, Titansilizid, Nickelaluminid, NiTi-Intermetallics, Molybdänsilizid, und/oder Titanborid. Die angegebenen Materialbezeichnungen umfassen dabei alle in den entsprechenden Materialsystemen auftretenden intermetallischen Phasen. Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen einzeln oder in Kombination: TiAl, TiAl₃, NiAl, NiTi, NiTi₂, NiTi₃, Ni₄Ti₃, TiSi, Ti₅Si₃, MoSi, V₅Si₃, TiB, TiB₂.

Der Anteil der intermetallics im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff liegt oberhalb 20 Vol%. Bevorzugt liegt der Gehalt an intermetallics aber im Bereich von 30 bis 80 Vol%.

Bei den im Verbundwerkstoff auftretenden intermetallics muss es sich nicht ausschließlich um die im LDS-Verfahren neugebildeten intermetallics handeln. Das LDS-Verfahren ist ebenso geeignet, intermetallics die bereits in dem Spritzdraht vorliegen mitabzuscheiden. Der Anteil der neugebildeten intermetallics überwiegt erfindungsgemäß jedoch deren Anteil bei weitem. Mindestens 70 Vol% der im

Verbundwerkstoff enthaltenen intermetallics sind dabei neugebildet.

Des weiteren enthält der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff 5 als im LDS-Verfahren neugebildete keramische Phasen Oxide, Nitride, Carbide, Silizide und/oder Boride aus mindestens einem der Elemente der Gruppe Al, Ni, Fe, Ti, Co, Mo, oder W. Bevorzugt enthält der Verbundwerkstoff mindestens eine neugebildete keramische Phase aus Ti-, oder Al-Oxid, oder- 10 Nitrid, insbesondere aus Al_2O_3 , AlN , TiO_2 , oder TiN .

Unter den neugebildeten keramischen Phasen sind auch diejenigen zu verstehen, welche gegebenenfalls durch eine Umsetzung zwischen Metall oder Metallegierung mit dem 15 Trägergas oder einer Reaktivkomponente des Träergases während des LDS-Verfahrens gebildet werden. Hierzu zählen insbesondere die Oxide oder Nitride, welche durch Umsetzung des Metalls, oder der Metallegierung mit Sauerstoff oder Stickstoff im Trägergas gebildet werden. Das durch die, dem 20 erfindungsgemäßen LDS-Verfahren zueigene Hochtemperaturreaktion hervorgerufene typische Gefüge und typischen Werkstoffeigenschaften werden auch durch die direkte Reaktion zwischen Metall (bzw. Metallegierung) und Sauerstoff oder Stickstoff erreicht, da es sich auch bei 25 diesen Umsetzungen um Hochtemperaturreaktionen handelt.

Der Anteil der Keramik, beziehungsweise Keramikpartikel im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff liegt unterhalb 80 Vol%. Bevorzugt liegt deren Gehalt im Bereich von 20 bis 70 Vol%. 30 Der Keramikanteil setzt sich dabei aus der neugebildeten Keramik, sowie gegebenenfalls Resten an nicht umgesetzten Keramikpartikeln des Compositedrahtes zusammen. Erfindungsgemäß liegt der Anteil an neugebildeter Keramik oberhalb 70 Vol% des Gesamtkeramikgehaltes. 35 In einer bevorzugten Ausführung ist der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff im wesentlichen aus Al beinhaltenden intermetallischen Phasen - und Al_2O_3 beinhaltenden

Keramikphasen aufgebaut, die durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen Al, als Metall oder Metalllegierung und einem oxidischen Keramikpulver erzeugt wurden.

- 5 Besonders bevorzugt wird die intermetallische Phase dabei aus TiAl und/oder Ti₃Al und die keramische Phase aus Al₂O₃ gebildet.

Bevorzugt wird die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Werkstoffes so gewählt, dass er nur einen geringen Gehalt an niedrigschmelzenden Phasen, insbesondere Metallen oder Legierungen aufweist. Dies ist naturgemäß durch einen hohen Umsatz der eingesetzten Metalle oder Metalllegierungen mit den eingesetzten Keramikpartikeln zu erreichen. Der im abgeschiedenen Werkstoff maximal zulässige Gehalt an Metall richtet sich nach dem späteren Verwendungszweck, liegt aber üblicherweise unterhalb ca. 10 Vol%. Für Verschleißschutzschichten oder Triboschichten werden Metallgehalte unterhalb 5 Vol% bevorzugt.

20 Im Gegensatz zu den üblichen thermischen Spritzverfahren sind durch das erfindungsgemäße Verfahren auch intermetallic/Keramik-Verbundwerkstoffe mit Metallgehalten unterhalb 2 Vol% erhältlich.

25 Bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe eine vergleichsweise hohen Dichte, beziehungsweise geringe Porosität auf. Für die Verwendung als Verschleißschutzschicht, Triboschicht oder Schutzpanzerung liegt die geschlossene Porosität bevorzugt unterhalb 5 Vol%.

30 In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sind mindestens 50 Gew% intermetallische Phasen aus Titanaluminiden und mindestens 20 Gew% keramische Phasen aus Aluminiumoxid gebildet. Der 35 Gehalt an metallischem Aluminium (hierunter ist insbesondere nicht das im intermetallic gebundene Al zu verstehen) liegt

dabei unterhalb 2 Gew% und die geschlossene Porosität beträgt dabei maximal 5 Vol%.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Schicht auf einem Substrat oder auch als freitragende Schicht liegt oberhalb ca. 0,05 mm. Dieser untere Wert ergibt sich durch die unterste technisch sinnvolle Abscheiderate des LDS-Verfahrens. Bevorzugt liegt die Schichtdicke jedoch oberhalb 0,5 mm.

Die Dicke der Werkstoffschicht ergibt sich dabei im wesentlichen durch den angestrebten Verwendungszweck. Im Falle von Verschleißschutzschichten liegt die Schichtdicke bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 bis 3 mm, für Triboschichten, beispielsweise als Reibschicht für Brems- oder Kupplungsscheiben, bevorzugt bei 0,5 bis 5 mm und für Schutzpanzerungen, beispielsweise als Panzermaterial für ballistische Einwirkungen, bevorzugt bei 3 bis 50 mm.

Als Substrat für die Abscheidung der Schicht eignen sich alle Werkstoffe, die auch für die bekannten thermischen Spritzverfahren geeignet sind. Typischerweise werden die Substrate durch metallische Werkstoffe oder keramische Werkstoffe gebildet. Faserverstärkte Keramiken sind hierfür besonders geeignet.

Gegebenenfalls ist es zweckmäßig zwischen Substrat und erfindungsgemäßer Schicht eine Zwischenschicht zur Haftvermittlung oder zum Ausgleich unterschiedlicher thermophysikalischer Eigenschaften zu verwenden. Bevorzugt ist die Zwischenschicht zumindest teilweise aus einer der metallischen Komponenten der im LDS-Verfahren zugeführten Metalle oder Metallegierungen aufgebaut. Besonders bevorzugt wird die Zwischenschicht aus dem Material gebildet, dass im erfindungsgemäßen LDS-Verfahren mit den Keramikpartikeln umsetzbar ist. Für Eisenmetall- oder Stahlsubstrate sind Cr- oder Ni-haltige Zwischenschichten besonders geeignet.

Das erfindungsgemäße LDS-Verfahren sieht vor, mindestens einen Compositedraht aus Metall oder Metallegierung und Keramikpartikeln in der Weise zu verwenden, dass während der Abscheidung Spritzpartikel mit neuen intermetallischen Phasen und neuen Keramikphasen gebildet werden. Die Bildung dieser neuen Verbindungen erfolgt dabei im wesentlichen durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen dem Metall oder der Metallegierung und den Keramikpartikeln die über den mindestens einen Compositedraht zugeführt werden.

10

Das erfindungsgemäße LDS-Verfahren kann sowohl mit einem, als auch mit zwei oder mehreren Drähten durchgeführt werden. Die metallischen Komponenten können dabei neben dem mindestens einen Compositedraht auch durch weitere Compositedrähte, oder 15 auch durch einen oder mehrere Massivdrähte, das heißt rein metallische Drähte zugeführt werden. Die keramischen Komponenten werden bevorzugt in Form eines Compositedrahtes (Metall/Keramik-Compositedrahtes) zugeführt.

20 Wesentliche Anforderung zur Durchführung des LDS-Verfahrens ist dabei, dass der oder die Drähte eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zur Zündung des Lichtbogens aufweisen.

25 Bevorzugt werden zwei Drähte verwendet wobei ein erster Draht aus Metall oder Metallegierung als Massivdraht und ein zweiter Draht als Compositedraht ausgeführt ist.

Die folgenden schematischen Abbildungen sollen den Gegen-
30 stand der Erfindung weiter erläutern.

Fig. 1 Zeigt das Schliffbild einer erfindungsgemäßen Be-
schichtung gemäß Ausführungsbeispiel 1, mit dem
Substrat aus Grauguss (1), einer Haftschicht (2) aus
35 NiTi5 und einer Verbundwerkstoffschicht (3), die
15 Phasen aus Titanaluminid und Al_2O_3 (4), NiTi5 (5),
Nickelaluminid (6) und TiO_2 (7) aufweist.

Fig. 2 Zeigt schematisch einen Compositedraht aus einem Metallmantel (8) und einer Seele (9) aus Keramikpulver und Compositedraht (10) aus Metall und disperser keramischer Phase

5
Fig. 3 Zeigt den schematisch den Querschnitt durch ein Bremsscheibensegment mit einem Kern (11) aus Grauguss, Haftvermittlungsschichten (12) und Verbundwerkstoffschichten (13) die jeweils auf den 10
zwei gegenüberliegenden Reibsichten angeordnet sind.

15 Fig. 4 Zeigt den schamtischen Aufbau einer Panzerplatte mit gradiertem Aufbau der Verbundwerkstoffschicht im Querschnitt mit einer Grundplatte (14) aus Stahl, und drei Verbundwerkstoffschichten (13, 13', 13'') mit unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei der 20
Keramikgehalt in der Reihenfolge von (13'') über (13') bis nach (13) zunimmt.

25 Der Compositedraht (Fig. 1) ist üblicherweise als Metallmantel (8) mit Keramikseele (9) ausgeführt. Die Herstellung geeigneter Compositedrähte kann nach den gängigen Verfahren erfolgen. So ist es beispielsweise möglich den Compositedraht durch Verstrecken einer mit Keramikpartikeln gefüllten Metall-Hülse oder durch Walzen einer mit Keramikpulver beaufschlagten Metallfolie zu fertigen. Ebenso sind auch Metalldrähte mit eingelagerter disperser 30
keramischer Phase (10) geeignet.

Das Verfahrensprinzip des LDS setzt voraus, dass mindestens einer der zugeführten Drähte eine ausreichende Leitfähigkeit besitzt, den Lichtbogen zu zünden. Im Prinzip sind daher auch 35 Kombinationen aus mindestens einem leitfähigen Draht und

einem schlecht oder gar nicht leitfähigen Draht zur Durchführung des LDS-Verfahrens geeignet. Daher umfasst das erfindungsgemäße LDS-Verfahren auch Kombinationen aus mindestens einem leitfähigen Draht und weiteren im 5 wesentlichen durch Keramik gebildeten Drähten (Keramikdraht). Der Keramikdraht kann dabei sowohl aus reiner Keramik, beispielsweise als Keramikfaser oder Keramikfaserbündel, als auch aus mittels Bindemitteln gebundenen Keramikpartikeln 10 aufgebaut sein. Als Bindemittel können organische Polymere und/oder Metalle Verwendung finden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Ausgangskomponenten insbesondere Werkstoffkombinationen aus Metall und Keramik geeignet, die in einer 15 Hochtemperaturreaktion miteinander umgesetzt werden können. Viele der geeigneten Werkstoffkombinationen sind beispielsweise aus den sogenannten SHS-Prozessen, „Self-propagating High Temperature Synthesis“, bekannt. Dabei umfassen die hierbei bekannten Synthesen sowohl reine 20 Feststoff/Feststoff-Reaktionen, als auch Feststoff/Gas-Reaktionen.

Als metallische Komponenten des Compositedrahtes oder des Massivdrahtes sind die Elemente Al, Ti, Si, V, Cr, Mo, W, Fe, 25 Co oder Ni, einzeln, in Kombination oder als Legierung geeignet.

Besonders bevorzugt werden Al und Mg- und/oder Si-haltige Al-Legierungen eingesetzt.

30 Als keramische Komponente des Compositedrahtes sind insbesondere die Oxide der Elemente Ti, Zr, Fe, die Nitride der Elemente Ti, Zr, Si, SiC und die Boride der Elemente Si oder Al geeignet.

35 Erfindungsgemäß liegt der Anteil an keramischer Komponente im Compositedraht bei 1 bis 50 Vol%, besonders bevorzugt bei 20 bis 40 Vol%.

Besonders bevorzugt wird der Compositedraht aus einer äußeren metallischen Hülle (8) und einer Seele (9) aus Keramikpartikeln gebildet, wobei die Querschnittsfläche der 5 Seele im Bereich von 20 bis 60% des Gesamtquerschnitts liegt.

Als Durchmesser und geometrische Ausgestaltung der Drähte sind die für die konventionellen Spritzverfahren üblichen Ausführungen geeignet. Bevorzugt ist der Compositedrahtes 10 rund und weist einen Durchmesser im Bereich von 1,2 bis 5 mm auf.

Die Kombination aus Metall oder Metallegierung und Keramik muss erfindungsgemäß so gewählt werden, dass eine 15 Hochtemperaturreaktion unter Bildung der neuen intermetallischen und Keramik-Phasen unterstützt wird. Geeignet sind daher insbesondere die folgenden Metall(Metallegierung)/Keramik-Kombinationen, die einzeln oder in Kombination, eingesetzt werden können:

20

| Metallkomponente | Keramikkomponente |
|------------------|--------------------------------|
| Al | TiO ₂ |
| Ti | SiC |
| Ti | Si ₃ N ₄ |
| Al | Si ₃ N ₄ |
| Al | TiN |
| B | TiO ₂ |
| NiAl | TiB ₂ |
| Al, Ti | TiO ₂ |
| Al, Ti | SiC |
| Al, Ti | Si ₃ N ₄ |
| Al, Ti | B ₄ C |
| Al, Ti | B ₂ O ₃ |

In einer weiteren vorteilshafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die metallischen

Ausgangskomponenten so gewählt, dass auch diese durch Reaktion untereinander zur Bildung neuer intermetallischer Phasen geeignet sind. Als weitere während des LDS-Verfahrens auftretende Hochtemperaturreaktion tritt somit die Bildung von intermetallics durch Umsetzung metallischer Komponenten auf. Die metallischen Komponenten können dabei sowohl in Compositedraht, als auch im Massivdraht enthalten sein. Die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeigneten Element-Kombinationen zur Bildung zusätzlicher intermetallics sind im folgenden aufgeführt, wobei die entsprechenden Elemente als Metall oder Metallegierung in mindestens einem Composite- oder Massivdraht zugeführt werden können:

| Metallkomponente 1 | Metallkomponente 2 |
|--------------------|--------------------|
| Al | B |
| Al | Ni |
| Ti | Si |
| Ti | B |
| V | Si |

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird im LDS-Verfahren ein Trägergas genutzt, dass zur Reaktion mit mindestens einer der metallischen Komponenten des mindestens einen zugeführten Drahtes geeignet ist. Insbesondere wird als Trägergas zumindest anteilmäßig, O₂, CO₂ oder N₂ eingesetzt, das mit einer der metallischen Komponenten, insbesondere Al oder Ti, zu Oxiden, Carbonitriden, und/oder Nitriden reagieren kann. Die Umsetzung der Metalle und der reaktiven Bestandteile des Trägergases wird dabei durch die gleichzeitig stattfindende Hochtemperaturreaktion zwischen Metall und Keramik unterstützt.

Durch diese Verfahrensvariante ist es möglich den Gehalt an freien Metallen weiter zu verringern. Da die freien Metalle, wie beispielsweise das Al, im allgemeinen im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff eine der Komponenten mit dem niedrigstem Schmelzpunkt und mit der geringsten

Hochtemperaturbeständigkeit darstellen, ist es von erheblichem Vorteil deren Anteil im Verbundwerkstoff möglichst gering zu halten. Auch unter sehr günstigen Prozessbedingungen ist eine vollständige Umsetzung zwischen den Metallen oder Metallegierungen und der Keramik zu den intermetallics und der neuen Keramik nicht gewährleistet, so dass Metallreste oder -spuren zurückbleiben können. Der Anteil dieser Metallreste kann durch Umsetzung mit den reaktiven Anteilen des Trägergases im LDS-Verfahren weiter reduziert werden. Die freien Metalle werden durch die Hochtemperaturreaktion in den Spritzpartikeln soweit und solange erhitzt, dass sie zumindest in der Oberflächenzone der Partikel zu den entsprechenden Oxiden und/oder Nitriden abreagieren können.

Bei der Verwendung des Systems Al als Metall und TiO₂ als Keramik wird dem Trägergas bevorzugt ein geringer O₂-Anteil zudosiert, oder der Spritzstrahl so geführt, dass eine gewisse Durchmischung mit der O₂-haltigen Umgebungsluft in der Abscheidungszone der Spritzpartikel stattfinden kann.

Als Trägergas, beziehungsweise dessen Hauptkomponente kann im allgemeinen N₂ verwendet werden, da die Nitridbildung der meisten erfindungsgemäß bevorzugten Metallkomponenten gegenüber den anderen Umsetzungen kinetisch gehemmt ist, beziehungsweise die Bildung der intermetallics aus Metall und Keramik wesentlich schneller und bevorzugt abläuft.

Die zur Bildung der intermetallics führenden chemischen Reaktionen sind stark exotherm und bewirken eine sehr starke Erhitzung der Spritzpartikel. Die Reaktion setzt sich teilweise auch noch in der frisch abgeschiedenen Schicht fort.

Dies hat den Vorteil, dass der Energieeintrag über die LDS-Spritzdüse in das Spritzgut reduziert werden kann und dass die Partikel auch noch in der Abscheidezone zum Teil flüssig oder weich sind. Hierdurch sind die Partikel gut verformbar

und können ein sehr dichtes Materialgefüge ausbilden. Die abgeschiedenen Partikel können aufgrund ihrer hohen Temperatur auch teilweise noch zusammensintern oder verschweißen. Insbesondere Materialkombinationen die Al oder
5 Al-Legierungen als Metallkomponente mindestens eines Drahtes beinhalten führen zu vergleichsweise dichten Schichten.

Das Verfahren führt im allgemeinen zu einer Porosität des abgeschiedenen Verbundwerkstoffes unterhalb 5 Vol%.

- 10 Die durch das erfindungsgemäße LDS-Verfahren erreichbare hohe Materialdichte (geringe Porosität) stellt einen weiteren großen Vorteil gegenüber vielen der gängigen thermischen Spritzverfahren dar.
- 15 Die Zusammensetzung des Verbundwerkstoffes wird insbesondere durch das Verhältnis der mittels des mindestens einen Drahtes zugeführten Komponenten eingestellt. Die Einstellung des Verhältnis der Komponenten zueinander kann in unterschiedlicher Weise erfolgen.
- 20 - der Aufbau beziehungsweise die Zusammensetzung des Compositedrahtes, beispielsweise das Verhältnis zwischen metallischem Mantel und Keramikseele
- unterschiedliche Durchmesser oder Querschnittsflächen bei mehreren Drähten
- 25 - unterschiedliche Dosiergeschwindigkeiten bei mehreren Drähten

Im allgemeinen ist eine Dosierung der einzelnen Komponenten im exakten stöchiometrischen Verhältnis nicht notwendig.

- 30 Bevorzugt wird die metallische Komponente unterstöchiometrisch eingesetzt, um den Restgehalt an freiem Metall im Verbundwerkstoff zu verringern.

Dagegen ist ein Restgehalt an nicht umgesetzter Keramik für die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes im allgemeinen
35 weitaus weniger schädlich, denn bereits die Ausgangs-Keramik weist in der Regel deutlich eine bessere

Hochtemperaturbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf als die metallischen Komponenten.

Bevorzugt werden die Komponenten in dem Verhältnis dem LDS-Verfahren zugeführt, dass der Restgehalt an freiem Metall unterhalb 5 Vol% und der Restgehalt an nicht umgesetzter Keramik unterhalb 10 Vol% liegt.

Besonders bevorzugt werden die mittels der Drähte zugeführten metallischen und Keramischen Komponenten in einem Mengenverhältnis in den LDS-Prozess eingespeist, dass zumindest die metallische Komponente vollständig zur neuen Keramik und/oder intermetallic umgesetzt wird.

Insbesondere im Falle unterschiedlicher Dosiergeschwindigkeiten der Drähte ist über die Veränderung der Geschwindigkeiten während des Abscheideprozesses in einfacher Weise eine lokale Veränderung der Zusammensetzung des Verbundwerkstoffes, insbesondere ein Gradientenaufbau, erzielbar.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird in einem Arbeitsgang zunächst eine metallische Haftvermittlungsschicht und hierauf der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff abgeschieden, wobei die chemische Zusammensetzung von der Haftvermittlungsschicht zur Verbundwerkstoffschicht graduell ineinander übergehen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffsichten, beziehungsweise des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes.

Die Verbundwerkstoffsichten eignen sich hervorragend als Verschleißschutzschichten. Insbesondere sind Schichten zugänglich die eine Kombination aus guten tribologischen und guten Verschleißeigenschaften aufweisen. Diese lassen sich beispielsweise als Reibsichten für Bremsen, Kupplungen und

Beläge einsetzen. Besonders geeignet sind hierfür die TiAl und Al₂O₃-beinhaltenden Verbundwerkstoffe.

Eine besonders bevorzugte Anwendung betrifft Bremsscheiben aus Eisen oder Stahl mit Reibflächen aus der 5 erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffschicht.

Die Kombination aus hoher Härte und Bruchzähigkeit verleiht dem Verbundwerkstoff gute Widerstandsfähigkeit gegen ballistische Einwirkungen. Insbesondere die TiAl- und 10 Titansilizid- und/oder Titanborid umfassenden Systeme eignen sich gut als ballistische Schutzpanzerung. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass sich auch komplexe geformte Bauteile oder Schichten auf komplex geformten Substraten in einfacher Weise herstellen lassen.

15 Dies ist insbesondere für Panzerungen im Kraftfahrzeug- oder Luftfahrtbereich interessant, wo komplexe Baugruppen nicht mehr sinnvoll durch konventionelle Panzerplatten geschützt werden können.

20 Die ballistischen Eigenschaften können durch die Verwendung von Keramik oder faserverstärkter Keramik als Substrat weiter verbessert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

25 Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf die Herstellung einer Hochleistungsbremsscheibe für Kraftfahrzeuge. Die Bremsscheibe wurde dabei durch die Kombination aus einer konventionellen Graugussbremsscheibe mit einer Reibschicht aus einem Titanaluminid/Aluminiumoxid-Verbundwerkstoff gebildet. 30

Hiezu wurde eine konventionelle Graugussbremsscheibe mittels Sandstrahlen für die Beschichtung vorbehandelt.

Für das LDS-Verfahren wurden zwei unterschiedliche Drähte verwendet. Draht 1, der metallische Draht wird durch handelsübliches NiTi₅ gebildet. Draht 2, der Compositedraht, war 35 aus einem metallischen Mantel und einer keramischen Seele

aufgebaut. Der metallische Mantel wurde durch Al (Reinheit > 99,5%) und die Seele durch Titanoxidpartikel (Rutil) mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 2 bis 5 μm gebildet. Der Draht bestand zu 72 Gew% aus Mantelmaterial und 5 zu 28 Gew% aus Füllung. Der Draht wurde durch Strecken einer mit Titanoxidpartikeln gefüllten Al-Metallhülse gewonnen.

Der Durchmesser beider Drähte betrug 1,6 mm.

10 Zur Beschichtung wurde eine konventionelle LDS-Anlage verwendet, wobei als Trägergas Stickstoff verwendet wurde. In einer ersten Verfahrensvariante wurde das LDS-Verfahren zunächst nur mit Draht 1 gestartet und eine NiTi-Haftschicht mit einer Schichtdicke von 0,1 mm abgeschieden. Hierauf wurde 15 auf die Abscheidung mit den zwei Drähten umgeschaltet. Dabei wurde die Zufuhrgeschwindigkeit der Drähte so eingestellt, dass das Verhältnis von Draht 2 (Al/TiO₂-Compositedraht) zu Draht 1 (NiTi5) in der Reaktionszone bei etwa 20 lag. Durch mehrmaliges Überstreichen des Substrates mit der 20 Spritzdüse wird eine Schichtdicke von 1,5 mm abgeschieden.

25 Die Restporosität der abgeschiedenen Verbundwerkstoffschicht, gemessen als geschlossene Porosität, betrug maximal 2 Vol%.

Das Schliffbild eines Querschnitts durch die abgeschiedene Schicht ist in Fig 1 abgebildet. In der abgeschiedenen Schicht (3) sind einzelne Phasen aus Titanaluminid/Al₂O₃(4), NiTi5 (5), Nickelaluminid (6) und TiO₂ (7) zu erkennen. Die 30 Phasen weisen eine längliche Struktur und eine sehr dichte Packung auf, wie sie für die Abscheidung von flüssigem oder breiigem Material typisch ist. Erst durch die Hochtemperaturreaktionen in den Partikeln ist eine ausreichend hohe Temperatur noch während des

Abscheidezeitpunktes gewährleistet. Auf dem Schliffbild ist keine Porosität innerhalb der abgeschiedenen Schicht zu erkennen.

- 5 Eine weitere Bremsscheibe wurde ohne Zwischenschicht unter sonst gleichen Bedingungen gefertigt.

Beide Bremsscheiben wurden in konventioneller Weise plan- und glattgeschliffen.

- 10 Die Prüfung der Eigenschaften erfolgte in einem Reibwertester gegen unterschiedliche serienübliche Bremsbeläge. Die Reibsichten erwiesen sich bis ca. 1100°C an Luft als temperaturbeständig und zeigten gute Reibwerte, sowie eine hervorragende Verschleißbeständigkeit.

15

Ausführungsbeispiel 2:

Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf die Herstellung einer mit einer Verschleißschutzschicht versehenen Welle aus einem sprühkompaktierten Bolzen.

- 20 Als Untergrund zum Aufbau des Bolzens wurde eine geschliffene Stahlplatte verwendet. Hierauf wurde durch Sprühkompaktieren in bekannter Weise in mehreren Schichten ein Bolzen abgeschieden.

- 25 Die Verschleißschutzschicht wurde durch das erfindungsgemäße LDS-Verfahren mit zwei Drähten erzeugt.

Als Draht 1 wurde ein konventioneller NiTi5-Draht mit einem Durchmesser von 1,5 mm eingesetzt.

Als Draht 2 wurde ein Compositedraht aus 65 Gew% Al (Reinheit 99,5%) und 35 Gew% Titanoxid (Rutil mit einem mittleren

- 30 Partikeldurchmesser von 2 bis 5 μm) eingesetzt. Das Al bildete dabei einen dichten Mantel für die Seele aus dem Titanoxid. Der Durchmesser des Compositedrahtes betrug 2 mm.

Die beiden Drähte wurden der LDS-Düse mit gleicher und konstanter Geschwindigkeit zugeführt.

35

Zur Untersuchung der Werkstoffeigenschaften des abgeschiedenen Verbundwerkstoffes wurden Bolzen und Substrat zerspanend von der Schicht entfernt. Die verbleibende Verbundwerkstoff-Schicht wurde geschliffen. Die mechanischen Eigenschaften der
5 Verbundwerkstoff-Schicht ergaben als Festigkeit 350 MPa und als Bruchdehnung 0,35%.

DaimlerChrysler AG

Zimmermann-Chopin

13.02.2003

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff, umfassend intermetallische Phasen und Keramikphasen, erhältlich durch die Abscheidung seiner Komponenten durch Lichtbogen-Drahtspritzen, bei dem mindestens ein Compositedraht aus Metall oder Metalllegierung und Keramikpartikeln verwendet wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass die abgeschiedenen intermetallischen Phasen und die Keramikphasen zum überwiegenden Teil durch eine Reaktion zwischen dem Metall oder zumindest einer Hauptkomponente der Metalllegierung und den Keramikpartikeln des Compositedrahtes erzeugt sind.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet,
dass beim Lichtbogen-Drahtspritzverfahren zusätzlich mindestens ein keramikfreier metallischer Draht verwendet wird, wobei zumindest eine seiner metallischen Bestandteile mit den Keramikpartikeln des Compositedrahtes während der Abscheidung unter Bildung von intermetallischen Phasen und weiteren Keramikphasen reagiert.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2
dadurch gekennzeichnet,
dass die durch das Lichtbogen-Drahtspritzen neu gebildeten und abgeschiedenen intermetallischen Phasen aus mindestens zwei Elementen der Gruppe Al, B, V, Ni, Fe, Ti, Co, Cr, Mo, W, Si oder B aufgebaut sind.

4. Verbundwerkstoff nach Anspruch 3
dadurch gekennzeichnet,
dass die intermetallischen Phasen Titanaluminide, Titan-silizide, Nickelaluminide, NiTi-Intermetallics, Molybdän-silizide, und/oder Titanborid umfassen.
5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2
dadurch gekennzeichnet,
dass die durch das Lichtbogen-Drahtspritzen ab-
geschiedenen keramischen Phasen Oxide, Nitride, Carbide,
Silizide und/oder Boride umfassen.
6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 5
dadurch gekennzeichnet,
dass die durch das Lichtbogen-Drahtspritzen neu ge-
bildeten und abgeschiedenen keramischen Phasen Aluminium-
oxid, Titancarbid, Titansilizid, Titancarbid und/oder
Titannitrid umfassen.
- 20 7. Verbundwerkstoff nach einem der vorangegangenen
Ansprüche, gekennzeichnet durch,
einen Keramikgehalt von 10 bis 70 Gew% und einen Gehalt
an intermetallischen Phasen von 30 bis 90 Gew%, sowie
eine Porosität unterhalb 7 Vol%.
- 25 8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 7
gekennzeichnet durch,
- mindestens 50 Gew% intermetallische Phasen aus Titan-
aluminiden
- mindestens 20 Gew% intermetallische Phasen aus Nickel-
aluminiden
- mindestens 20 Gew% keramische Phasen aus Aluminiumoxid
- höchstens 5 Vol% geschlossene Porosität.
- 30 35 9. Verbundwerkstoff nach einem der vorangegangenen Ansprüche
dadurch gekennzeichnet,

dass er einen Gehalt an freiem metallischem Aluminium unterhalb 2 Gew% aufweist.

10. Verbundwerkstoff nach einem der vorangegangenen Ansprüche
5 durch gekennzeichnet,
dass er in einer Dicke oberhalb 5 mm auf einem metallischen Substrat abgeschieden vorliegt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus
10 intermetallischen Phasen und Keramikphasen durch Ab-
scheidung seiner Komponenten mittels Lichtbogen-Draht-
spritzens

15 durch gekennzeichnet,
dass mindestens ein Compositedraht aus Metall oder
Metalllegierung und Keramikpulver verwendet wird, die
während des Spritzprozesses zumindest zum Teil unter
Bildung von intermetallischen Phasen und neuen
Keramikphasen miteinander reagieren.

20 12. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus
intermetallischen Phasen und Keramikphasen durch
Abscheidung seiner Komponenten mittels Lichtbogen-
Drahtspritzens

25 durch gekennzeichnet,
dass mindestens ein Compositedraht aus Metall oder
Metalllegierung und Keramikpulver, sowie mindestens ein
metallischer Massivdraht verwendet werden, wobei
zumindest eine der metallischen Komponenten des
Massivdrahtes mit dem Keramikpulver des Compositedrahtes
30 während der Abscheidung unter Bildung von
intermetallischen Phasen und neuen Keramikphasen
reagiert.

13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
35 durch gekennzeichnet,
dass die Reaktion zur Bildung der intermetallischen

Phasen in einer exothermen Reaktion verläuft, welche die Spritzpartikel zusätzlich erhitzt.

14. Verfahren nach Anspruch 11,
5 durch gekennzeichnet,
dass die exotherme Reaktion zum Teil auch noch in der neu abgeschiedenen Schicht andauert.
15. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
10 durch gekennzeichnet,
dass der Compositedraht als metallische Komponente mindestens Al, Ti, Ni, Fe, Co, Ni, Mo und/oder W als Metall oder dessen Legierung, sowie als keramische Komponente Titanoxid, Zirkonoxid, Boroxid, Eisenoxid,
15 Nickeloxid, Siliciumcarbid, Siliziumnitrid und/oder Borcarbid enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Compositedraht durch einen metallischen Mantel und eine keramische Füllung gebildet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass der Compositedraht einen keramischen Anteil von 20 bis 40 Vol% aufweist.
18. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass während des Lichtbogen-Drahtspritzens in den Spritzpartikeln intermetallische Phasen aus mindestens zwei Elementen der Gruppe Al, B, Ni, Fe, Ti, Co, Mo, W, Si, B neu gebildet werden.
- 35 19. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass während des Lichtbogen-Drahtspritzens in den

Spritzpartikeln keramische Phasen aus Aluminiumoxid, Titancarbid, Titanborid, Titansilizid und/oder Titannitrid neu gebildet werden.

5

20. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass während des Lichtbogen-Drahtspritzens Reaktivgase
zugeführt werden, die zumindest mit einer der
10 metallischen Komponenten aus dem mindestens einen
zugeführten Compositedraht reagieren.
21. Verfahren nach Anspruch 20,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
15 dass die Reaktion mit dem Reaktivgas zu Metalloxiden
und/oder Metallnitriden führt.
22. Verfahren nach Anspruch 19,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
20 dass das nach der Reaktion zu den neuen intermetallischen
Phasen oder Keramikphasen verbleibende freie Aluminium in
der abgeschiedenen Schicht im wesentlichen zu
Aluminiumoxid umgesetzt ist.
- 25 23. Verwendung eines Verbundwerkstoffes nach einem der
Ansprüche 1 bis 10 als Reibschicht von Bremsenkomponenten
oder als Verschleißschutzschicht in Kraftfahrzeugen.
- 30 24. Verwendung eines Verbundwerkstoffes nach einem der
Ansprüche 1 bis 10 als Platte oder Schutzschicht gegen
ballistische Einwirkungen.

DaimlerChrysler AG

Zimmermann-Chopin

13.02.2003

Zusammenfassung

Verbundwerkstoff oder Verbundwerkstoffschicht aus intermetallischen Phasen und Keramik, die zumindest teilweise durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen den metallischen und keramischen Komponenten von mindestens einem Compositedraht während der Abscheidung mittels eines Lichtbogendraht-Spritzverfahrens gebildet wurden und Lichtbogendraht-Spritzverfahren mit mindestens einem Compositedraht aus metallischen und keramischen Komponenten, die zur chemischen Reaktion miteinander unter Bildung von intermetallischen Phasen und neuen Keramiken geeignet sind.

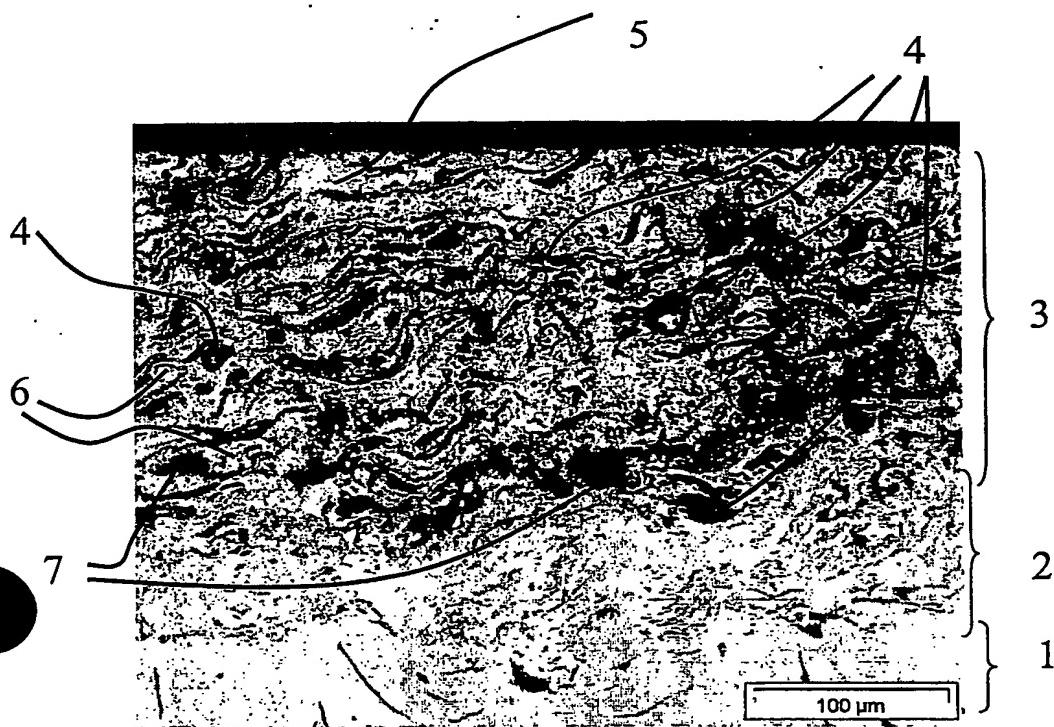


Fig. 1

P802419

2/2

Fig. 2

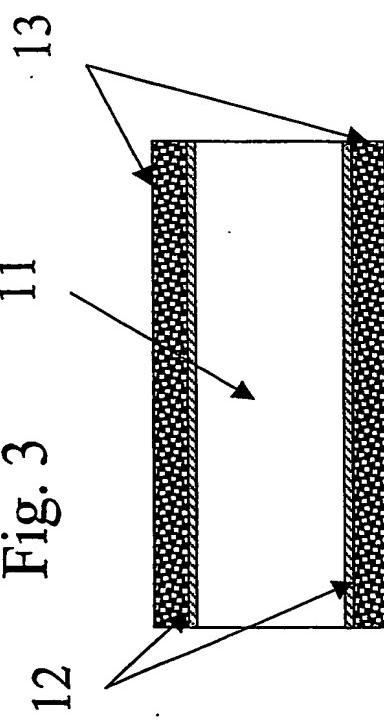
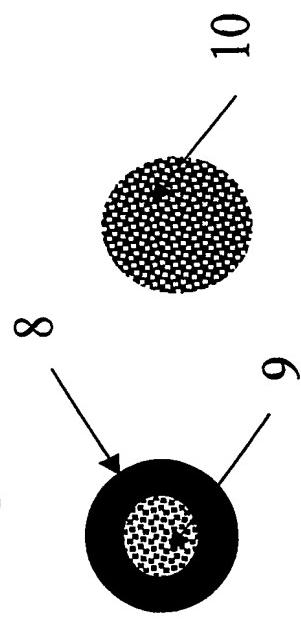
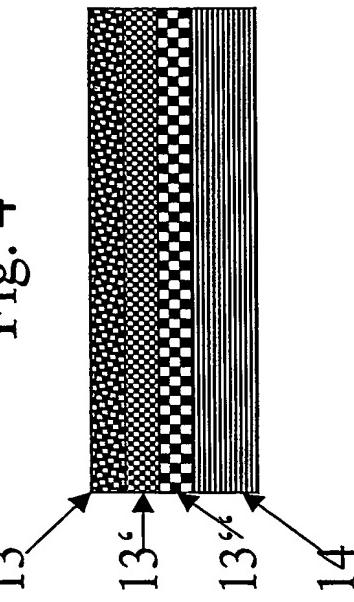


Fig. 4



P802419

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.